

УДК 541.8

Ю.Я. Фіалков, Т.В. Кірсенко, Т.А. Каменська

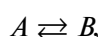
ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИННИКА
НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНИХ РІВНОВАГ У РОЗЧИНАХ

This paper proposes a novel approach to dividing thermodynamic characteristics of the chemical equilibrium in solutions, calculated from the polytherm of equilibrium constants. The first component of the equilibrium constant characterizes the process; the second one is caused by the temperature change of the solvent properties. This approach suggests that the extreme on polytherm equilibrium constants appear not because of the change in the nature of the process in the solution, but because of the temperature variation of the solvent permittivity.

Вступ

Інтегральні термодинамічні характеристики рівноважних процесів у розчинах, які наведено в літературі, доволі часто погано узгоджуються з фізичними моделями цих процесів, а інколи й суперечать їм. Тому виникає необхідність поділу інтегральних величин на складові частини, одна з яких характеризує сам процес, а друга враховує температурну зміну діелектричної проникності розчинника (ДП).

Якщо рівновагу, встановлену в розчині, подати у вигляді схеми



де A — усі хімічні форми вихідних речовин; B — усі хімічні форми продуктів, то загальне рівняння константи рівноваги (K), яке пов'язує її з термодинамічними характеристиками сольватації матиме такий вигляд [1]:

$$\ln K = \frac{\left[\Delta G^v + \delta \Delta G^{kov} + \frac{\beta_{sol,B} - \beta_{sol,A}}{\varepsilon} \right]}{RT} = \frac{\left[\Delta G^v + \delta \Delta G^{kov} + \frac{\delta \beta_{sol}}{\varepsilon} \right]}{RT}, \quad (1)$$

де ΔG^v — енергія Гіббса процесу у вакуумі; $\delta \Delta G^{kov}$ — алгебрична сума ковалентних складових частин енергії сольватації учасників реакції; ε — ДП розчину; $\delta \beta_{sol}$ — алгебрична сума множників у кулонівських рівняннях електростатичної взаємодії. Для універсальних розчинників (у яких сольватація учасників рівноваги має виключно електростатичну природу) формула (1) набуде такого вигляду:

$$\ln K^{univ} = \frac{\left[\Delta G^v + \frac{\delta \beta_{sol}}{\varepsilon} \right]}{RT}. \quad (2)$$

Рівняння (2) було підтверджене для різних типів хімічної рівноваги [1–6].

Для розчинів, у яких учасники хімічної рівноваги утворюють специфічні сполуки з розчинником (специфічна сольватація), з рівняння (1) випливає, що величину константи рівноваги визначають два основних чинники: енергія специфічної сольватації та ДП розчинника. Слід зазначити, що в багатьох рівноважних процесах ДП розчинника впливає на величину константи рівноваги більше, ніж енергія сольватації. В деяких випадках політерма константи рівноваги проходить через екстремум, що зумовлено впливом температурної зміни ДП розчинника. В такому разі дослідження того самого процесу в різних температурних інтервалах може привести до різних висновків щодо його природи. Тому, складаючи рідкі композиції, які забезпечують необхідний напрям хімічної рівноваги в розчині внаслідок зміни акцепторних властивостей розчинника та його ДП, потрібно враховувати вплив температурної зміни ДП розчинника на константу рівноваги.

Постановка задачі

Температурна зміна константи рівноваги процесу в розчині зумовлена як теплотою самого процесу, так і температурною залежністю властивостей розчинника, особливо його ДП, яка визначає енергетику електростатичної взаємодії. Мета цієї статті — обґрунтувати принцип поділу термодинамічних характеристик хімічної рівноваги в розчинах, які визначаються з політерм констант рівноваги, на дві складові частини.

Об'єкти та методи дослідження

Для підтвердження справедливості наведеного вище підходу проаналізовано температурні залежності констант рівноваги процесів асоціації як у змішаному розчиннику (пікринова кислота в бінарному розчиннику етиленгліколь (ЕГ)–2-метоксиетанол), так і в індивідуальних розчинниках $((C_4H_9)_4NBr$ в метанолі, деякі заряджені та незаряджені неорганічні кислоти у воді). Вибір об'єктів дослідження зумовлений тим, що в усіх зазначених системах на політермах констант рівноваги спостерігаються екстремуми, появу яких часто пояснюють зміною природи рівноважного процесу. Вплив температурної залежності властивостей розчинника на термодинамічні характеристики також було досліджено на прикладі процесу розчинення фероценкілкарбінолу в змішаному розчиннику вода–етанол.

Аналіз отриманих результатів

В обчисленнях термодинамічних характеристик хімічної рівноваги в розчинах за політермами констант рівноваги найскладнішим є врахування температурної зміни ДП. Як впливає з рівняння (1), політерма константи рівноваги залежить від таких двох параметрів:

$$\ln K = f(T, \varepsilon). \quad (3)$$

Після диференціювання залежності (3) по температурі одержуємо

$$\frac{d \ln K}{dT} = \left(\frac{df}{dT} \right)_\varepsilon + \left(\frac{df}{d\varepsilon} \right)_T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

і, відповідно,

$$\Delta H_i^0 = RT^2 \left(\frac{df}{dT} \right)_\varepsilon + RT^2 \left(\frac{df}{d\varepsilon} \right)_T \frac{d\varepsilon}{dT}, \quad (4)$$

$$\Delta S_i^0 = RT \left(\frac{df}{dT} \right)_\varepsilon + RT \left[\left(\frac{df}{d\varepsilon} \right)_T \frac{d\varepsilon}{dT} + \frac{\ln f}{T} \right]. \quad (5)$$

Індекс "i" в рівняннях (4) та (5) означає, що термодинамічні характеристики процесу є інтегральними, тобто складаються з двох доданків:

$$\Delta Y_i^0 = \Delta Y_T^0 + \Delta Y_\varepsilon^0,$$

де ΔY_ε^0 – ентальпія або ентропія процесу, зумовлена зміною константи рівноваги внаслідок

температурної зміни ДП; ΔY_T^0 – ентальпія або ентропія процесу, яка характеризує безпосередньо хімічний процес. Зрозуміло, що фізичній моделі хімічної рівноваги в розчинах відповідають лише складові частини ΔY_T^0 , які називають вант-гофівськими [1].

Загальний підхід до поділу величин ΔY_i^0 на складові частини ΔY_ε^0 і ΔY_T^0 для хімічної рівноваги в змішаних розчинниках полягає у відніманні з рівнянь для ΔY_i^0 , які визначають диференціюванням (3) по температурі, доданків, які містять $\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)$ або $\left(\frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)$. В [1] наведено методику поділу термодинамічних характеристик на складові частини для бінарних універсальних розчинників (обидва компоненти сольватінертні) або умовно-універсальних (змішані розчинники, в яких лише один компонент є сольвативноактивним). У таких розчинниках константи рівноваги апроксимуються рівняннями на зразок

$$\ln K = a_{00} + \frac{a_{10}}{T} + \frac{a_{01}}{\varepsilon} + \frac{a_{11}}{\varepsilon T}, \quad (6)$$

звідки отримуємо

$$\Delta H_T^0 = -R \left(a_{01} + \frac{a_{11}}{\varepsilon} \right), \quad (7)$$

$$\Delta S_T^0 = R \left(a_{00} + \frac{a_{10}}{\varepsilon} \right). \quad (8)$$

Рівняння (7) і (8) містять ковалентну (яка не залежить від ДП) та електростатичну складові частини, а саме:

$$\Delta H_{kov}^0 = -R \cdot a_{01}; \quad \Delta H_{el-st}^0 = \frac{-R \cdot a_{11}}{\varepsilon}, \quad (9)$$

$$\Delta S_{kov}^0 = R \cdot a_{00}; \quad \Delta S_{el-st}^0 = \frac{R \cdot a_{10}}{\varepsilon}. \quad (10)$$

З рівнянь (7)–(10) випливає, що характеристична температура θ для процесів у розчинах (тобто коефіцієнт при ΔS у лінійній залежності $\Delta H = f(\Delta S)$) дорівнює відношенню електростатичних складових частин ентальпії до ентропії:

$$\theta = \frac{\Delta H_{el-st}^0}{\Delta S_{el-st}^0}.$$

Аналіз рівнянь типу (6) свідчить про те, що поява екстремуму на політермах практично завжди зумовлена впливом температурного коефіцієнта ДП. З рівняння (6) можна вивести умову появи екстремуму на політермах $\ln K = f(1/T)$:

$$a_{01} \exp[(\alpha T_{extr} + \gamma) + \alpha a_{11} T_{extr} (a_{10} T_{extr} + a_{11})] = 0, \quad (11)$$

де α і γ — коефіцієнти в рівнянні температурної залежності ДП: $\ln \varepsilon = \alpha T + \gamma$.

Якщо обчислити коефіцієнти a_{ij} у рівнянні (11), то можна спрогнозувати температуру появи екстремуму на політермах констант рівноваги.

У табл. 1 наведено експериментальні та розраховані за рівнянням (11) температури, які відповідають мінімуму на політермах констант іонної асоціації пікринової кислоти в бінарному розчиннику ЕГ–2-метоксиетанол. Для обчислень використовували константи асоціації і ДП з праці [7]. Залежність (3) апроксимується рівнянням типу (6), коефіцієнти якого дорівнюють: $a_{00} = -6,675$, $a_{10} = 2840$, $a_{01} = 228$, $a_{11} = -3,271 \cdot 10^4$.

Таблиця 1. Експериментальні та розраховані температури мінімуму на політермах констант іонної асоціації пікринової кислоти в бінарному розчиннику ЕГ–2-метоксиетанол

Склад розчинника, молярна частка ЕГ	Коефіцієнти рівняння $\ln \varepsilon = \alpha T + \gamma$		T_{extr}	
	$-\alpha \cdot 10^3$	γ	$T_{експ.}$	$T_{розн.}$
1	5,115	5,240	325	325
0,9272	5,127	5,179	308	318
0,8499	5,132	5,116	303	312
0,7676	5,277	5,089	293	305
0,6799	5,307	5,023	283	298
0,5861	5,259	4,928	278	291
0,4856	5,427	4,885	273	282
0,3776	5,892	4,919	268	274
0,2614	6,079	4,864	263	265
0,1350	5,089	4,466	263	256
0	4,788	4,257	263	246

З даних табл. 1 випливає, що експериментальні та розраховані температури екстремуму на політермах констант асоціації добре узго-

джуються, що свідчить про температурну зміну ДП як фактор, який визначає появу екстремуму.

Порівняння інтегральної та вант-гофівської складових частин ентальпії іонної асоціації пікринової кислоти в області екстремуму політерми константи асоціації (табл. 2, 3) підтверджує цей висновок.

Таблиця 2. Величини ΔH_i^0 і ΔH_T^0 (кДж/моль) процесу іонної асоціації пікринової кислоти у змішаному розчиннику ЕГ–2-метоксиетанол, який містить 0,4856 молярної частки ЕГ

T, K	281	282	283	284	285	286	287
ΔH_i^0	-1,12	-0,74	-0,39	-0,03	0,31	0,66	0,99
$-\Delta H_T^0$	14,17	14,12	14,04	14,01	13,96	13,9	13,85

Таблиця 3. Величини ΔH_i^0 і ΔH_T^0 (кДж/моль) процесу іонної асоціації пікринової кислоти у змішаному розчиннику ЕГ–2-метоксиетанол за температури 273,15 K

Молярна частка ЕГ	1	0,8499	0,6799	0,4856	0,3776	0,2614	0
ΔH_i^0	-6,11	-8,47	-4,83	-1,07	5,93	17,84	23,00
$-\Delta H_T^0$	17,78	17,00	15,97	14,32	13,68	12,56	9,37

Отже, наявність екстремуму на політермах констант рівноваги в більшості випадків не пов'язана зі зміною природи процесу, а зумовлена лише внеском в інтегральну величину теплоти процесу складової частини ΔH_ε^0 . Цей висновок підтверджує також і відсутність зв'язку між інтегральними величинами ентальпії та ентропії процесу, в той час як залежність між вант-гофівськими складовими частинами з коефіцієнтом кореляції, рівним одиниці, описується рівнянням $\Delta H_T^0 = 0,144 \cdot \Delta S_T^0 - 15,65$ кДж/моль.

У випадку індивідуальних розчинників поділ інтегральних термодинамічних характеристик процесів у розчинах на складові частини можливий лише за наявності достовірної фізичної моделі константи рівноваги процесу. Для іонної асоціації прикладом такої моделі може бути рівняння Фуосса [8]:

$$K_a^F = A a^3 \exp\left(\frac{B}{a \varepsilon T}\right), \quad (12)$$

де a – відстань максимального іон-іонного зближення; $A = 2,522 \cdot 10^{21}$; $B = 1,66 \cdot 10^{-3}$.

Логарифмуванням і диференціюванням по температурі виразу (12) приходимо до рівняння для інтегральної ентальпії процесу асоціації:

$$\Delta H_{a,i}^0 = 3RT^2 \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) - \frac{BR \left[T \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) + \left(\frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right) + 1 \right]}{a\varepsilon}. \quad (13)$$

Перехід до вант-гофтівської складової частини ентальпії, тобто за умови $\frac{d \ln \varepsilon}{dT} = 0$, приводить до рівняння

$$\Delta H_{a,T}^0 = 3RT^2 \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) - \frac{BR \left[T \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) + 1 \right]}{a\varepsilon}. \quad (14)$$

Відповідні рівняння для інтегральної та вант-гофтівської складової частини ентропії іонної асоціації мають такий вигляд:

$$\Delta S_{a,i}^0 = R \left[\ln A + 3 \ln a + 3T \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) - \frac{B \left(\frac{d \ln a}{dT} + \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right)}{a\varepsilon} \right], \quad (15)$$

$$\Delta S_{a,T}^0 = R \left[\ln A + 3 \ln a + 3T \left(\frac{d \ln a}{dT} \right) - \frac{B \left(\frac{d \ln a}{dT} \right)}{a\varepsilon} \right]. \quad (16)$$

Такий розрахунок усуває багато протиріч в інтерпретації термодинамічних характеристик процесу іонної асоціації, які виникають під час аналізу інтегральних величин. Так, згідно з [9], величини $\Delta H_{a,i}^0$ у ряді NaI–KI–CsI в етанолі змінюються незакономірно: 11,4; 12,4; 9,81 кДж/моль. У той самий час ве-

личини $\Delta H_{a,T}^0$ свідчать про те, що процес іонної асоціації цих солей є екзотермічним, причому його екзотермічність закономірно зростає зі збільшенням кристалографічного радіуса катіона, тобто зі зменшенням внеску десольватації внаслідок утворення іонної пари: –13,3; –16,8; –24,2 кДж/моль.

Порівняння інтегральних термодинамічних величин процесу іонної асоціації та їх температурних складових частин, які розраховано за рівняннями (13)–(16) для розчину $(C_4H_9)_4NBr$ у метанолі, засвідчує, що в індивідуальних розчинниках поява екстремумів на політермах констант рівноваги також пов'язана з температурною зміною ДП. Для обчислень використано константи іонної асоціації з [9]. Аналіз величин $\Delta H_{a,i}^0$, які наведено в табл. 4, свідчить про те, що всупереч фізичній моделі за температури 258 К процес іонної асоціації фактично не супроводжується тепловим ефектом, що важко пояснити. Однак усі протиріччя знімаються при аналізі величин $\Delta H_{a,T}^0$. Їхній порядок цілком відповідає такому високоенергетичному процесу, яким є іон-іонна взаємодія.

Достовірність вант-гофтівських складових частин термодинамічних характеристик виявляється також і в порівнянні величин ΔY_i^0 і ΔY_T^0 , які розраховано за температурними залежностями констант іонної асоціації неорганічних кислот у воді (табл. 5). Для обчислень використовувалися дані з [10, 11].

Таблиця 4. Термодинамічні характеристики процесу іонної асоціації $(C_4H_9)_4NBr$ у метанолі

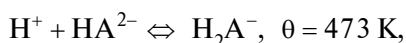
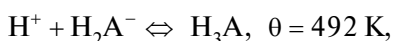
T, K	K_a	$\Delta H_{a,i}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{a,T}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{a,i}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta S_{a,T}^0$, Дж/(моль·К)
228	29,66	–0,71	21,8	25,1	67,2
238	29,17	–0,62	23,1	25,4	69,0
248	28,94	–0,35	24,3	26,5	38,2
258	28,82	0,04	25,4	28,1	38,1
268	28,95	0,53	26,5	29,9	37,6
278	29,42	1,09	27,7	32,0	37,0
288	29,95	1,70	28,5	34,2	36,1
298	30,83	2,36	29,5	36,4	35,3

Таблиця 5. Інтегральні ($\Delta H_{a,i}^0$, $\Delta S_{a,i}^0$) та вант-гофівські ($-\Delta H_{a,T}^0$, $-\Delta S_{a,T}^0$) величини ентальпії (кДж/моль) і ентропії (Дж/(моль·К)) процесу іонної асоціації неорганічних кислот у воді за температури 298 К

Величини	Кислоти					
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}
$\Delta H_{a,i}^0$	7,93	-4,18	-14,79	7,02	-3,27	-21,96
$\Delta S_{a,i}^0$	67,6	124,3	185,5	55,4	122,4	159,4
$-\Delta H_{a,T}^0$	34,41	97,21	147,1	31,52	90,08	153,1
$-\Delta S_{a,T}^0$	74,5	174,5	256,5	90,7	169,0	280,6

Кореляції між інтегральними величинами ентальпії та ентропії процесу іонної асоціації заряджених і незаряджених кислот у воді не спостерігається, одночасно, для вант-гофівських складових частин компенсаційний ефект виконується: $\Delta H_T^0 = 0,492 \cdot \Delta S_T^0 - 0,543$ кДж/моль (незаряджені кислоти); $\Delta H_T^0 = 0,473 \cdot \Delta S_T^0 + 11,53$ кДж/моль (заряджені HA^- кислоти).

Характеристичні температури θ , визначені апроксимуванням залежностей $\Delta H_T = f(\Delta S_T)$ для різних ступенів асоціації кислот становлять:



Бар'єрна ускладненість процесу іонної асоціації, як і слід було очікувати, знижується внаслідок збільшення заряду аніона.

Розчинність (S) також є функцією температури та діелектричної проникності розчинника: $S = f(T, \epsilon)$ [1]. Тому запропонований підхід поділу може бути поширений і на рівновагу процесу розчинення. Так, згідно з даними [12], розчинність диметилфуроценкілкарбідолу (ФК) у змішаному розчиннику вода–етанол в інтервалі концентрацій етанолу 0,01–0,11 молярної частки може бути описана таким рівнянням:

$$\ln S = \left(\frac{a_{22}}{T^2} + \frac{a_{12}}{T} + a_{02} \right) \epsilon^2 +$$

$$+ \left(\frac{a_{21}}{T^2} + \frac{a_{11}}{T} + a_{01} \right) \epsilon + \frac{a_{20}}{T^2} + \frac{a_{10}}{T} + a_{00}, \quad (17)$$

де a_{ij} – апроксимаційні коефіцієнти.

Диференціювання формули (17) по температурі дає можливість отримати вирази для інтегральних величин термодинамічних характеристик розчинності та їхніх вант-гофівських складових частин. У табл. 6 наведено результати таких розрахунків. З даних табл. 6 випливає, що між $\Delta H_{S,i}^0$ і $\Delta S_{S,i}^0$ відсутній будь-який зв'язок, у той самий час як для $\Delta H_{S,T}^0$ і $\Delta S_{S,T}^0$ виконується компенсаційний ефект (коефіцієнт кореляції дорівнює одиниці): $\Delta H_{S,T}^0 = 0,182 \cdot \Delta S_{S,T}^0 + 83,59$ кДж/моль.

Таблиця 6. Інтегральні ($\Delta H_{S,i}^0$, $\Delta S_{S,i}^0$) та вант-гофівські ($\Delta H_{S,T}^0$, $\Delta S_{S,T}^0$) характеристики процесу розчинення ФК у змішаному розчиннику вода–етанол

Молярна частка етанолу	ϵ	$\Delta H_{S,i}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{S,T}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{S,i}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta S_{S,T}^0$, Дж/(моль·К)
0,01	76,99	20,22	193,00	21,5	602,2
0,02	76,44	30,36	193,74	57,1	604,8
0,03	75,88	29,95	193,96	37,1	607,4
0,04	75,33	25,58	194,44	42,9	610,0
0,05	74,78	27,23	194,91	48,7	612,5
0,06	74,22	29,86	195,38	58,6	615,0
0,11	71,45	29,07	197,60	64,0	626,8

Висновки

Наведений вище аналіз термодинамічних характеристик хімічної рівноваги в розчинах свідчить про те, що в тих випадках, коли температурна залежність константи рівноваги процесу відома, доцільно проводити поділ інтегральних характеристик на вант-гофівські та діелектричні складові частини, причому тільки перші характеризують власне хімічний процес. Показано, що цей підхід може бути застосований для різних процесів. Таким чином, врахування температурної зміни діелектричної про-

никності при обчисленні термодинамічних характеристик рівноважних процесів уможливає одержання даних, які є значно достовірнішими порівняно з відповідними інтегральними величинами. Такий підхід дає змогу переконатися в тому, що екстремуми на політермах констант є наслідком зміни ДП розчинника з температурою, а природа рівноважного процесу залишається сталою.

Отримані в дослідженні результати та зроблені на їх основі висновки можуть бути використані як для подальшого розвитку теоретичних уявлень рівноважних процесів у розчинах, так і для спрямованого вибору розчинника як засобу впливу на рівновагу хімічного процесу та вихід продуктів. Цей підхід може бути апробований і для таких рівноважних процесів як іонна сольватація, гетеромолекулярна асоціація тощо.

1. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления процессом. — Л.: Химия, 1990. — 232 с.
2. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973. — 328 с.
3. *Фиалков Ю.Я., Барбаш В.А., Бондаренко Е.С.* Влияние растворителя на димер-мономерные равновесия уксусной кислоты // Укр. хим. журн. — 1987. — **53**, № 5. — С. 490–495.
4. *Фиалков Ю.Я.* Двойные жидкие системы. — К.: Наук. думка, 1969. — 218 с.
5. *Фиалков Ю.Я.* Физико-химический анализ жидких систем и растворов. — К.: Наук. думка, 1992. — 246 с.
6. *Фиалков Ю.Я., Горбачев В.Ю., Чумак В.Л.* Влияние растворителя на термодинамику ионных и ион-молекулярных процессов // Укр. хим. журн. — 1997. — **63**, № 7. — С. 17–22.
7. *Franchini G., Marchetti L., Tassi Z., Tosi G.* Ionization and Dissociation of weak Electrolytes. An Initial Approach to K_i and K_d Evaluation // Analytical Chemistry. — 1990. — **62**, N 10. — P. 1004–1010.
8. *Fuoss R., Acassina F.* Electrolyte Conductance. — N.Y.; L.: Interscience Publishers, 1959. — 210 p.
9. *Barthel J., Wachter K., Fuerlein F.* Conductance of Electrolytes in Ethanol Solutions from -45 to 25°C // J. Solution Chemistry. — 1983. — **12**, N 7. — P. 449–471.
10. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. — Л.: Химия, 1977. — С. 389.
11. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. — М.: Атомиздат, 1977. — 246 с.
12. *Фабинский П.В., Твердохлебов В.П., Дмитренко Г.А., Федоров В.А.* Растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбинола в смесях воды с этанолом и изопропанолом // Журн. физ. химии. — 1999. — **73**, № 9. — С. 1577–1580.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
12 квітня 2011 року